

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-079858

(43)Date of publication of application : 30.06.1981

(51)Int.Cl.

H01M 4/96

(21)Application number : 54-157801

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 04.12.1979

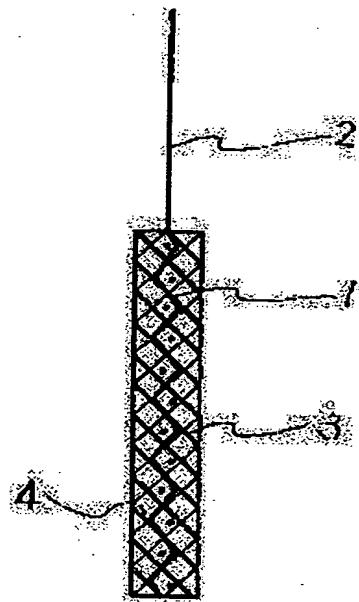
(72)Inventor : HORIBA TATSUO  
TAKEUCHI SEIJI  
TAMURA KOKI  
KAWAMURA TAKESHI  
KUDO TETSUICHI

## (54) LIQUID-PENETRABLE ELECTRODE FOR FUEL BATTERY

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an electrode which is capable of effectively carrying an active catalyst thereon by an electrodeposition of the catalyst, by adhering on a support having large permeability a specific amount of powdery carbon particles having a specific particle size together with a binder.

**CONSTITUTION:** A mixture consisting of carbon powder containing at least 30% by volume of powdery carbon particles made of coconut shell active carbon having particle sizes in the range of  $510 \square 250 \mu\text{m}$  and a binder consisting of polyvinylchloride latex or the like is coated on the back and front faces of a support 1 made of a platinum net or the like. Thus, a coated layer 3 is formed. By causing the coated layer 3 to carry a catalyst 4 by electrodeposition, a liquid-penetrable electrode is formed. Since this electrode has rugged surfaces and large pore diameters, it is possible to carry the catalyst even at the interior of the electrode by electrodeposition. The thus-electrodeposited catalyst plays an active role in the electrode reaction.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—79858

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 4/96

識別記号

庁内整理番号  
7268—5H⑬ 公開 昭和56年(1981)6月30日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑭ 燃料電池用液浸漬型電極

⑯ 特 願 昭54—157801

⑰ 出 願 昭54(1979)12月4日

⑱ 発 明 者 堀場達雄

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 武内滯士

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 田村弘毅

日立市幸町3丁目1番1号株式  
会社日立製作所日立研究所内

㉑ 発 明 者 川村剛

国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

㉒ 発 明 者 工藤徹一

国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番  
地株式会社日立製作所中央研究  
所内

㉓ 出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 長崎博男 外1名

## 明 細 書

発明の名称 燃料電池用液浸漬型電極

## 特許請求の範囲

1. 炭素粉末を結着剤とともに通気性大なる支持体に付着させてなる液浸漬型電極において、前記炭素粉末が粒径510～250μmの粒子を30体積%以上含んでいることを特徴とする燃料電池用液浸漬型電極。
2. 前記炭素粉末がやしから活性炭の粉砕粒子である特許請求の範囲第1項記載の燃料電池用液浸漬型電極。

## 発明の詳細な説明

本発明は、燃料電池に係わり、特に、液体を燃料とする燃料電池の液浸漬型電極に関するものである。

従来、ヒドラジン、メタノール、ホルマリン、ギ酸などの液体を燃料とする液体燃料電池の燃料電極などの液浸漬型電極については種々の提案がなされている。たとえば、ニッケル粉末を焼結したニッケル焼結板を基体とする電極などが最も一

般的であり、ニッケル焼結板を基体とすれば、白金、パラジウムなどの貴金属触媒をイオン交換によつて容易に添加することができる。しかし、ニッケル焼結板を作製する場合には、水素雰囲気中において850℃前後の高温で加熱する工程が必要であり、しかも、ニッケルは電解質が酸性のときには耐食性が不十分であるという欠点がある。

一方、耐酸性の十分な電極材料としては、タンタル、ニオブなどの卑金属がある。これらの金属の焼結体を作ることは、ニッケルよりも更に高い温度と高い真空度を必要とするため困難であるので、金網上に直接触媒を添加する方法が試みられてきた。しかし、金網だけでは表面積が小さく、電極反応の場が不十分であり、しかも、金網と触媒の担持性などについても問題がある。

このため、これらに代る、安価で取り扱い易く、しかも表面積の大きな炭素材料を電極基体とする方法が考えられてきた。しかし、炭素材料を焼結体にするためには、ニッケルよりも更に高温を必要とし、それ自体のみでは強度的にやや問題があ

るため、炭素粉末を結着剤と混合して通気性の大きな金属製支持体に塗布する方法が簡便で実用的な方法として用いられている。そして、このような方法に用いられる炭素粉末としては活性炭が一般的であるが、活性炭は比表面積が大であり、それを更に有効に利用するためには、各粒子の粒径を小さくし塗布層の中に細孔を多くした方がよいとも言われ、あるいは、細孔の大きさを適度に調節した方がよいとも言われている。

しかし、現実には細孔の大きさを調節するのはかなり困難なことであり、そのような方法に対して有効な技術も開示されていない。また、触媒はイオン変換によつて担持できないので、炭素粉末と混合結着する方法が一般的であるが、この方法では微粒の高性能触媒と金属などの支持体との接触が不十分であり、結着性が悪い。結着性を強くするために結着剤を多くすると、結着剤は撥水性のあるプラスチックエマルジョンであるため、電極の撥水性が高くなるという矛盾を生ずる。一方、電着によつて触媒を担持させると、触媒は塗布し

(3)

凸が大きく、細孔径が大きくなるため、電着により電極の内部まで触媒を担持させることが可能であり、電着された触媒は電極反応に有効に働くことができ、電極性能も高くなる。

以下、実施例について説明する。

第1図は、液体燃料電池用燃料極の断面を示すもので、金網などの網状体からなる電極支持体1、集電端子2、炭素粉末と結着剤よりなる塗布層3、および塗布層3の上へ担持させた触媒4よりなっている。

#### 実施例1

やしから活性炭を粉碎した後、

- (a) 510~250 $\mu$
- (b) 250~130 $\mu$
- (c) 130~80 $\mu$

の三段階に分級した。分級したそれぞれの粉末を白金金網よりなる支持体1に塗布した。塗布にあつて、炭素粉末10gに対して3~6mlのポリ塩化ビニルラテックス(比重1.13、ポリ塩化ビニル含量55%)と適量の水を混合し、白金金

(5)

た活性炭表面にのみ析出して、その電極性能が低く、しかも活性炭の利点である大きな表面積、すなわち、豊富な細孔を利用できないという問題を生ずる。

本発明は、前述のような問題点を除去し、高性能な液浸炭型電極を提供することを目的とするもので、炭素粉末を結着剤とともに通気性大なる支持体に付着させてなる液浸炭型電極において、炭素粉末が粒径510~250 $\mu$ の粒子を30体積%以上含んでいることを特徴とするものである。

従来、活性炭を電極基体として用いる場合には、前述の如く、細孔を多くするため、微細な粉末を用いた方がよいと考えられていた。しかし、これはガス電極については妥当であるが、少なくとも、液浸炭型電極において妥当ではないと考え、そのことを実証した結果に基づいて得られたのが本発明である。この実証結果によると、電極反応に十分に役立つために最適な大きさの細孔の径が従来考えられていたより比較的大きいことが明らかになり、この最適な状態が、本発明によつて容易に得られる。また、本発明の電極では電極表面の凹

(4)

納よりなる支持体1の表裏に塗布した。塗布量は活性炭粉末量で50mg/cm<sup>2</sup>とした。塗布後100℃に30~60分保ち乾燥し、その上へ触媒4を電着担持した。この際の電着浴には4g/Lの塩化白金酸(H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>O)と0.08g/Lの酢酸鉛(Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O)を含むものを用いた。浴温度は50~90℃が最適で、電流密度は5~30mA/cm<sup>2</sup>が適していた。

このようにして、20mg/cm<sup>2</sup>の白金触媒を担持させた各電極を、3mol/Lの硫酸と1mol/Lのメタノールを含む水溶液中におけるメタノール極とした場合の電流密度-電位特性が第2図に示してある。第2図は、横軸に電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)、縦軸には電位(V vs NHE)がとつてあり、25℃における測定結果が示してある。図のA、B、Cは、それぞれ、分級活性炭(a)、(b)、(c)を塗布した電極の特性曲線で、Hは従来用いられている木炭賦活炭(粒径50 $\mu$ 以下)を用いて同様に作製した電極の特性曲線を示している。

(6)

## 実施例2

実施例1において分級した(a), (b), (c)のヤシがら活性炭を、それぞれ、1:0:1, 1:1:1, 1:1:0および0:1:1の体積比に混合し、おのおのの混合粉末を用い、実施例と同様にして電極を作製した。これらの電極の性能を実施例1と同様な方法で求めたのが第2図のD, E, F, Gの特性曲線である。

## 実施例3

実施例1のヤシがら炭の代わりにグラッシーカーボンを用い、実施例1と同様に作製された電極は第2図のA, B, C, とほぼ同等の性能を示した。

## 実施例4

実施例1のヤシがら炭の代わりに黒鉛を用い、実施例1と同様に作製した電極は、第2図のA, B, Cとほぼ同等の性能を示した。

## 実施例5

実施例2の(a), (b), (c)に、ヤシがら炭, グラッシーカーボン, 黒鉛を用い、組み合わせて作製し

(7)

以上の記載より明らかなように、実施例記載の電極は従来技術より簡単な製法により製造することができ、しかも酸性電解液にもアルカリ性電解液にも使用でき、その上電着によつて活性な触媒が有効に担持することができる高性能燃料電池用電極を得ることができる。

なお、前述の実施例においては、燃料はメタノールで電解質は硫酸を用いた場合について示したが、この他にも、ヒドラジン、ホルマリン、ギ酸などの燃料を用いる場合、あるいは、電解質に、リン酸やトリフルオロメタンスルホン酸などの酸、または、水酸化カリウムなどのアルカリを用いた場合にも、本発明の電極を用いることができ、前述の実施例と同様にすぐれた性能が得られる。さらに、前述の実施例においては、触媒に電着白金黒を用いた例を示したが、この他の電着触媒、たとえば、白金-スズ、白金-レニウム、白金-ルテニウムなどの二元触媒を用いる場合にも同様に適用できる。

以上の如く、本発明の燃料電池用液浸漬型電

(9)

た6通りの組み合わせ電極の性能は、第2図のD, E, F, Gと同様の傾向を示した。

以上の実施例に示す如く、ヤシがら炭のような粒状のもの、黒鉛のような塊状のもの、あるいは、グラッシーカーボン、造粒した活性炭やカーボンブラックを粉砕した後、分級して用いることができるが、第2図から明らかなように、分級活性炭(a)を含むA, D, E, Fを用いた場合が、従来技術を用いた場合H、あるいは、分級活性炭(a)を含まないB, C, Gよりも優れた特性を示している。従つて、少なくとも分級活性炭(a)を含むことは必須であり、その割合の下限は全体積の1/3、すなわち、約30体積%である。本発明の効果は、この割合以上に分級活性炭(a)の粉末を加えることにより得られる電極基体の表面、内部構造の粗密度が、好ましい範囲に制御されていることによるものと思われる。中でも分級活性炭(a): (b): (c) = 1:0:1の場合が優れた性能を示しており、この混合比のものが電極基体として最適の状態になっている。

(8)

極は、この種電池の高性能化を可能とするもので、産業上の効果の大なるものである。

## 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の液浸漬型電極の一実施例の断面図、第2図は、同じく本発明の液浸漬型電極の各種の実施例の効果を従来例との比較において示した特性曲線図である。

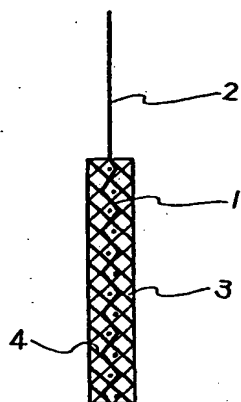
1…電極支持体、3…垂布層、4…触媒。

代理人 弁理士 長崎博男

(ほか1名)

(10)

第 1 図



第 2 図

